

かさ高いボウル型有機ケイ素化合物の合成, 構造および反応

竹内 真由美 (指導教員 岡崎廉治)

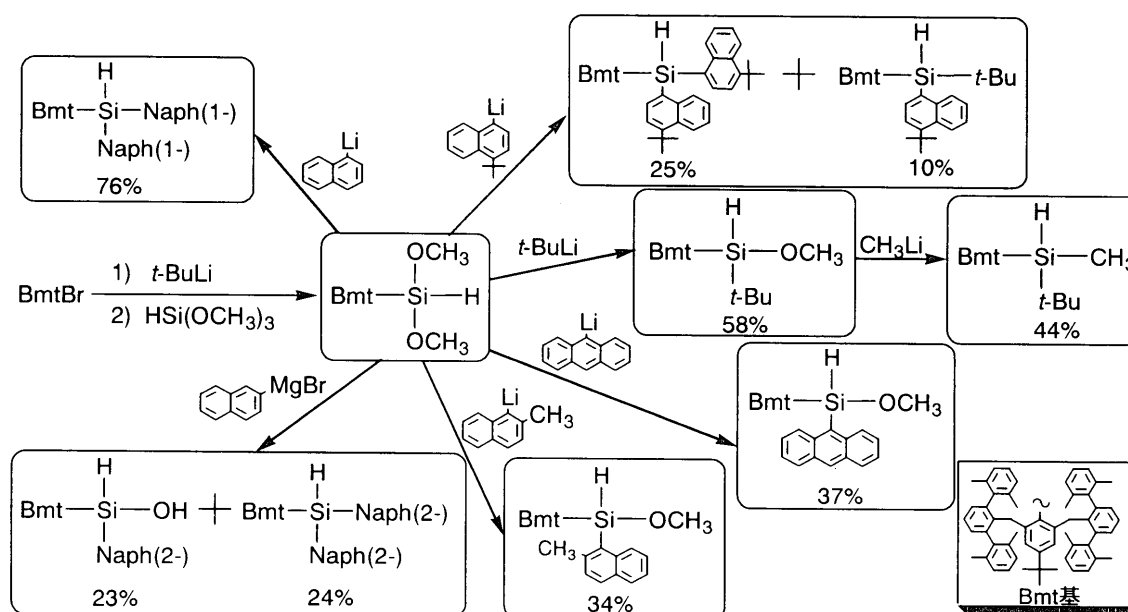
【目的】

有機化学の中心元素である炭素は周期律表において第14族の第2周期に存在する。ケイ素はそのすぐ下に位置していることから、基本的にケイ素は炭素と似た性質や反応性を示すことが知られている。しかし、炭素化合物についてはこれまでに多くの研究がなされてきているのに対し、有機ケイ素化合物についてはその研究例は少ないのが現状である。そこで本研究では当研究室で開発した **Bmt** 基を用いて、かさ高いボウル型反応場を持つ有機ケイ素化合物を合成し、その構造及び反応性について研究することを目的とした。主として、合成の際に導入する置換基の大きさによってボウル内の空間への入り方にどのような差があるか、合成した有機ケイ素化合物にどのような構造的特徴があるか、そしてかさ高いボウル型置換基の立体保護効果を活用してケイ素活性種であるシリルラジカルなどが合成できるかなどに着目し、研究を行うこととした。

【結果と考察】

かさ高いボウル型置換基 **Bmt** 基をケイ素上に導入し、様々なリチウム試剤や Grignard 試剤と反応させることにより、以下に示すようなかさ高いボウル型有機ケイ素化合物の合成を行った。2-ナフチル基 (2-Naph) の導入では、2-NaphMgBr のかわりに 2-NaphLi を用いた場合にはモノ置換体は得られず、ジ置換体のみをより高収率で得た。また、1-NaphLi との反応においてもモノ置換体は得られずジ置換体のみを得たが、かわりに 1-NaphMgBr を用いた場合には 1-ナフチル基は導入されなかった。1-ナフチル基よりも一層かさ高い 2-メチル-1-ナフチル基やアントリル基の導入では、リチウム試剤を用いた場合にもモノ置換体のみを得た。

また、これらの化合物は限られたボウル型キャピティ内のケイ素原子上に *t*-ブチル基、ナフチル基などの別のかさ高い置換基がさらに導入されることにより非常に混みあった分子となり、ケイ素—炭素単結合に関する興味深い束縛回転が起こることが、**NMR** により示された。これら化合物の構造と束縛回転との関係についての知見を得るため、いくつかの化合物について **X** 線結晶解析による構造の解明を行った。



現在、合成したこれらの化合物の塩素化及びその還元によるシリルラジカルの合成について検討中である。